(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3616685号
(P3616685)

(45)発行日　平成17年2月2日(2005.2.2)　(24)登録日　平成16年11月12日(2004.11.12)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
G03F 7/075	G03F	7/075	511
G02B 5/20	G02B	5/20	101
G03F 7/004	G03F	7/004	501
	G03F	7/004	521

請求項の数 16　(全 23 頁)

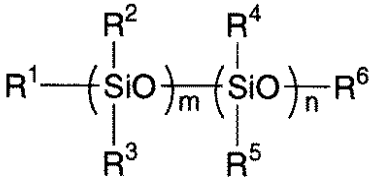
(21)出願番号　特願平8-10854
(22)出願日　平成8年1月25日(1996.1.25)
(65)公開番号　特開平8-262728
(43)公開日　平成8年10月11日(1996.10.11)
審査請求日　平成14年10月8日(2002.10.8)
(31)優先権主張番号　特願平7-10103
(32)優先日　平成7年1月25日(1995.1.25)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000230054
日本ペイント株式会社
大阪府大阪市北区大淀北２丁目１番２号
(74)代理人　100062144
弁理士　青山　葆
(74)代理人　100078215
弁理士　皆崎　英士
(74)代理人　100088801
弁理士　山本　宗雄
(72)発明者　津島　宏
大阪府寝屋川市池田中町１９番１７号　日本ペイント株式会社内
(72)発明者　三上　滋
大阪府寝屋川市池田中町１９番１７号　日本ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感光性樹脂組成物およびそれを用いるパターン形成方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
a)有機溶剤に可溶である、重量平均分子量10000以上のポリシラン
b)光ラジカル発生剤および酸化剤
c)室温で液状であり、ポリシランおよび有機溶剤と相溶するシリコーンオイル、および
d)有機溶剤
を含む感光性樹脂組成物。
【請求項２】
前記シリコーンオイルが
【化１】



［式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5およびR^6は、炭素数１～１０のハロゲンまたはグリシジル基で置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、炭素数６～１２のハロゲンで置

換されていてもよい芳香族炭化水素基、炭素数１～８のアルコキシ基からなる群から選択される基であり、同一でも異なっていてもよい。ｍおよびｎは整数であり、ｍ＋ｎ≧１を満たすものである。］
で示される構造を有する請求項１記載の感光性樹脂組成物。
【請求項３】
色素をさらに含む請求項１記載の感光性樹脂組成物。
【請求項４】
前記シリコーンオイルのR^1～R^6のうち、少なくとも２つが炭素数１～８のアルコキシ基である、請求項２記載の感光性樹脂組成物。
【請求項５】
前記ポリシランが、ネットワーク状ポリシランである請求項１記載の感光性樹脂組成物。
【請求項６】
請求項１記載の感光性樹脂組成物を基材上に塗布および乾燥して得られた感光性材料。
【請求項７】
A)請求項１記載の感光性樹脂組成物を基材上に塗布および乾燥し、感光層を形成する工程、
B)前記感光層を選択的に露光することにより、着色パターンの潜像を形成する工程：および
C)着色パターンの潜像が形成された前記露光部分を、染料または顔料を含む着色液で着色する工程；
を含む着色パターン形成方法。
【請求項８】
D)前記感光層に異なる着色パターンの潜像を形成すること、および異なる染料もしくは顔料を用いること以外は、前記着色工程と同様にして少なくとも１回行われる別の着色工程をさらに含む請求項７に記載の着色パターン形成方法。
【請求項９】
前記着色工程(C)が、前記着色液を前記感光層に塗布する方法を含む請求項７または８に記載の着色パターン形成方法。
【請求項１０】
前記着色工程(C)が、前記着色液に前記感光層を浸漬する方法を含む請求項７または８に記載の着色パターン形成方法。
【請求項１１】
前記着色工程(C)において、透明基板として透明電極を用い、着色液として染料または顔料を含む電着可能な溶液を用いて、電着により着色を行う請求項７または８に記載の着色パターン形成方法。
【請求項１２】
前記着色液が、染料または顔料を含む金属酸化物のゾルである請求項７または８に記載の着色パターン形成方法。
【請求項１３】
前記着色液が、染料の水溶液である請求項７または８に記載の着色パターン形成方法。
【請求項１４】
前記着色液が、シランカップリング剤と界面活性剤とを含む請求項７または８に記載の着色パターン形成方法。
【請求項１５】
請求項８記載の着色パターン形成方法によって得られたカラーフィルター。
【請求項１６】
A')請求項１記載の感光性樹脂組成物を基材上に塗布および乾燥し、感光層を形成する工程、
B')前記感光層を選択的に露光することにより、パターン状の潜像を形成する工程：および

C')パターン状の潜像が形成された前記露光部分を、顔料または染料を含まない、金属酸化物のゾルに浸漬または塗布する工程；
を含む薄膜パターン形成方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、感光性樹脂組成物およびそれを用いたパターン形成方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
液晶を光シャッターとする液晶ディスプレイのカラー表示のためにカラーフィルターが使用されている。これまで本発明者らは、有機ポリシランの光分解を利用したカラーフィルターの製造方法を開発してきた。
【０００３】
例えば、特開平５－２７３４１０には、染料や顔料を含んだ金属アルコキシドを原料とした着色ゾルに浸漬する方法が開示されている。また、特開平５－４７７８２には、透明導電膜上のポリシランの照射部分に染料や顔料を含んだ電着液を使ってパターン電着する方法が開示されている。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
ポリシランを用いたこれらの方法では、長時間の露光を必要とする問題点を有する。本発明は、上記の課題を解決するものであり、それにより簡便で生産性に優れたカラーフィルターの製造方法を提供することができる。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明は、
ａ）有機溶剤に可溶である、重量平均分子量１００００以上のポリシラン
ｂ）光ラジカル発生剤および酸化剤
ｃ）室温で液状であり、ポリシランおよび有機溶剤と相溶するシリコーンオイル、および
ｄ）有機溶剤
を含む感光性樹脂組成物およびそれを基材上に塗布および乾燥して得られた感光性材料を提供する。
【０００８】
本発明は、
Ａ）前記感光性樹脂組成物を基材上に塗布および乾燥し、感光層を形成する工程、
Ｂ）前記感光層を選択的に露光することにより、着色パターンの潜像を形成する工程：および
Ｃ）着色パターンの潜像が形成された前記露光部分を、染料または顔料を含む着色液で着色する工程；
を含む着色パターン形成方法を提供する。
【０００９】
本発明は、
Ｄ）前記感光層に異なる着色パターンの潜像を形成すること、および異なる染料もしくは顔料を用いること以外は、前記着色工程と同様にして少なくとも１回行われる別の着色工程をさらに含む多色パターン形成方法およびその方法によって得られたカラーフィルターを提供する。
【００１０】
本発明は、
Ａ’）上記の感光性樹脂組成物を基材上に塗布および乾燥し、感光層を形成する工程、
Ｂ’）前記感光層を選択的に露光することにより、パターン状の潜像を形成する工程：および

Ｃ’）パターン状の潜像が形成された前記露光部分を、顔料または染料を含まない、金属酸化物のゾルに浸漬または塗布する工程；
を含む薄膜パターン形成方法を提供するものであり、以上のことにより上記目的が達成される。
【００１１】
＜感光性樹脂組成物＞
本発明の感光性樹脂組成物は、ａ）有機溶剤に可溶である、重量平均分子量１００００以上のポリシラン、ｂ）光ラジカル発生剤および酸化剤、ｃ）シリコーンオイルおよびｄ）有機溶剤を含んでいる。
【００１２】
ａ）ポリシラン
本発明で使用するポリシランとしては、ネットワーク状および鎖状のものが挙げられる。感光性材料としての機械的強度を考慮すると、ネットワーク状ポリシランが好ましい。ネットワーク状と鎖状は、ポリシラン中に含まれるＳｉ原子の結合状態によって区別される。ネットワーク状ポリシランとは、隣接するＳｉ原子と結合している数（結合数）が、３または４であるＳｉ原子を含むポリシランである。これに対して、鎖状のポリシランでは、Ｓｉ原子の、隣接するＳｉ原子との結合数は２である。通常Ｓｉ原子の原子価は４であるので、ポリシラン中に存在するＳｉ原子の中で結合数が３以下のものは、Ｓｉ原子以外に、炭化水素基、アルコキシ基または水素原子と結合している。
このような炭化水素基としては、炭素数１～１０のハロゲンで置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、炭素数６～１４の芳香族炭化水素基が好ましい。脂肪族炭化水素基の具体例として、メチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、トリフルオロプロピル基およびノナフルオロヘキシル基などの鎖状のもの、およびシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基のような脂環式のものなどが挙げられる。また、芳香族炭化水素基の具体例として、フェニル基、ｐ－トリル基、ビフェニル基およびアントラシル基などが挙げられる。
アルコキシ基としては、炭素数１～８のものが挙げられる。具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、オクチルオキシ基などが挙げられる。合成の容易さを考慮すると、これらの中でメチル基およびフェニル基が特に好ましい。
【００１３】
ネットワーク状ポリシランの場合には、隣接するＳｉ原子との結合数が３または４であるＳｉ原子は、ネットワーク状ポリシラン中の全体のＳｉ原子数の５～５０％であることが好ましい。５％未満では、本発明の効果が得られず、５０％を上回ると溶解性に問題が生じる恐れがある。この値は、硅素の核磁気共鳴スペクトル測定により決定することができる。
【００１４】
なお、本明細書におけるポリシランは、ネットワーク状と鎖状のポリシランを混合したものも含んでいる。その場合における、上記のＳｉ原子の含有率は、ネットワーク状ポリシランと鎖状ポリシランの平均によって計算される。
【００１５】
本発明に使用されるポリシランはハロゲン化シラン化合物をナトリウムのようなアルカリ金属の存在下、ｎ－デカンやトルエンのような有機溶媒中において８０℃以上に加熱することによる重縮合反応によって製造することができる。
【００１６】
ネットワーク状ポリシランの場合には、オルガノトリハロシラン化合物、テトラハロシラン化合物、およびジオルガノジハロシラン化合物から成り、オルガノトリハロシラン化合物およびテトラハロシラン化合物が全体量の５モル％以上５０モル％未満であるハロシラン混合物を加熱して重縮合することにより、目的とするネットワーク状ポリシランが得られる。ここで、オルガノトリハロシラン化合物は、隣接するＳｉ原子との結合数が３であるＳｉ原子源となり、一方のテトラハロシラン化合物は、隣接するＳｉ原子との結合数が

４であるＳｉ原子源となる。なお、ネットワーク構造の確認は、紫外線吸収スペクトルや硅素の核磁気共鳴スペクトルの測定により確認することができる。

【００１７】

一方、鎖状ポリシランの場合には、複数もしくは単一のジオルガノジクロロシランを用いる他は、ネットワーク状ポリシランの場合と同様の反応により製造することができる。

【００１８】

ポリシランの原料として用いられるオルガノトリハロシラン化合物、テトラハロシラン化合物、およびジオルガノジハロシラン化合物がそれぞれ有するハロゲン原子は、塩素原子であることが好ましい。オルガノトリハロシラン化合物およびジオルガノジハロシラン化合物が有するハロゲン原子以外の置換基としては、上述の炭化水素基、アルコキシ基または水素原子が挙げられる。

【００１９】

これらのネットワーク状および鎖状のポリシランは、有機溶剤に可溶であり、重量平均分子量が１００００以上のものであれば特に限定されない。感光性材料としての利用を考慮すると、本発明で使用するポリシランは蒸発性を有する有機溶媒に可溶である必要がある。このような有機溶媒として好ましいものは、炭素数５～１２の炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、エーテル系である。

【００２０】

炭化水素系の例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ｎ－デカン、ｎ－ドデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼンなどが挙げられる。ハロゲン化炭化水素系の例としては、四塩化炭素、クロロホルム、１，２－ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロベンゼンなどが挙げられる。エーテル系の例としては、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラハイドロフランなどが挙げられる。

また、ポリシランの重量平均分子量は、１００００以上であることが好ましい。１００００未満では、本発明の効果が得られないからである。

【００２１】

ｂ）光ラジカル発生剤および酸化剤

本発明に用いうる光ラジカル発生剤とは、光によってハロゲンラジカルを発生する化合物であれば特に限定されないが、２，４，６－トリス（トリハロメチル）－１，３，５－トリアジンとその２位、またはその２位と４位が置換された化合物、フタルイミドトリハロメタンスルフォネートとそのベンゼン環に置換基を有する化合物、およびナフタルイミドトリハロメタンスルフォネートとそのベンゼン環に置換基を有する化合物などを例として挙げることができる。これらの化合物が有する置換基は、置換基を有していてもよい脂肪族および芳香族炭化水素基である。

【００２２】

一方、本発明に用いうる酸化剤とは酸素供給源となる化合物であれば特に限定されないが、例えば、過酸化物、アミンオキシドおよびホスフィンオキシドなどを例としてが挙げることができる。光ラジカル発生剤としてトリクロロトリアジン系のものと、酸化剤として過酸化物の組み合わせが好ましい。

【００２３】

光ラジカル発生剤および酸化剤の添加は、Ｓｉ－Ｓｉ結合が、ハロゲンラジカルにより効率よく切断されることおよび容易に酸素が挿入されることを利用したものである。さらにクマリン系、シアニン系、メロシアニン系等の可溶性色素を加えることによって、色素の光励起によるハロゲンラジカルの発生も可能である。これらは全てポリシランの光に対する感度の向上につながるものである。

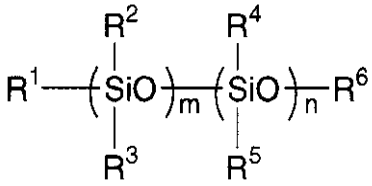
【００２４】

ｃ）シリコーンオイル

本発明で使用するシリコーンオイルは、式：

【００２５】

【化３】



【００２６】
［式中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5およびR^6は、炭素数１～１０のハロゲンまたはグリシジルオキシ基で置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、炭素数６～１２の芳香族炭化水素基、炭素数１～８のアルコキシ基からなる群から選択される基であり、同一でも異なっていてもよい。ｍおよびｎは整数であり、ｍ＋ｎ≧１を満たすものである。］で示されるものである。
【００２７】
このシリコーンオイルが有する、脂肪族炭化水素基の具体例として、メチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、トリフルオロプロピル基、グリシジルオキシプロピル基などの鎖状のもの、およびシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基のような脂環式のものなどが挙げられる。また、芳香族炭化水素基の具体例として、フェニル基、ｐ－トリル基、ビフェニル基などが挙げられる。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、オクチルオキシ基などが挙げられる。
【００２８】
上記のR^1～R^6の種類およびｍとｎの値は特に重要ではなく、室温で液状であり、ポリシランおよび有機溶媒と相溶するものであれば特に限定されない。相溶性を考慮した場合には、使用するポリシランが有する炭化水素基と同じ基を有していることが好ましい。例えば、ポリシランとして、フェニルメチル系のものを使用する場合には、同じフェニルメチル系またはジフェニル系のシリコーンオイルを使用することが好ましい。また、R^1～R^6のうち、少なくとも２つが炭素数１～８のアルコキシ基であるような、１分子中にアルコキシ基を２つ以上有するシリコーンオイルは、架橋剤として利用可能である。そのようなものとしては、アルコキシ基を１５～３５重量％含んだメチルフェニルメトキシシリコーンやフェニルメトキシシリコーンなどを挙げることができる。
【００２９】
分子量としては、１００００以下、好ましくは３０００以下のものが好適に用いられる。また、２５℃の粘度が２００ｃｐｓ以下、好ましくは５０ｃｐｓ以下のものが好適に用いられる。
【００３０】
ｄ）有機溶剤
本発明で使用する有機溶剤は、ａ）ポリシランのところで述べたものが好ましい。
【００３１】
本発明の感光性樹脂組成物における組成は、ポリシラン１００重量部に対して、光ラジカル発生剤１～３０重量部、酸化剤１～３０重量部、シリコーンオイル５～１００重量部である。さらに色素を加える場合にはポリシラン１００重量部に対して１～２０重量部であることが好ましい。これに対して、有機溶媒は全体の濃度が５～１５重量％になるように用いられる。本発明では、ポリシランと光ラジカル発生剤および酸化剤との相溶化剤として機能するシリコーンオイルを用いているので、シリコーンオイルを使用しない場合に比べて、光ラジカル発生剤および酸化剤を多く含むことが可能となる。
【００３２】
＜感光性材料＞
上記の感光性樹脂組成物を基材上に塗布および乾燥することによって、感光性材料が得られる。基材としては、用途によって異なり、ガラス板、金属板、プラスチック板などが使用しうるが、カラーフィルターの製造を行う場合には、透明基板を用いる必要がある。透

明基板の例として、ガラス板、石英板、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポレオレフィンフィルム、アクリルフィルムが挙げられる。これらの中でガラス板を基板として用いることが特に好ましい。その際の基板の厚さは用いる材質の強度に依存して変化する。例えば、ガラス板を用いる場合は、カラーフィルタ材料としての強度の観点から０．６～１．２ｍｍの範囲の厚さのものが好ましい。また、必要に応じて基板に金属クロムの遮光膜（ブラックマトリクス）が先にパターニングされていてもよい。

【００３３】

基材上への塗布方法は、均一な厚さのポリシラン層を形成可能であれば、特に限定されず、当業者に知られた方法によって行うことができる。一般に、スピンコート法を用いることが好ましい。基板上に形成されるポリシラン層は、０．１～１０μｍの範囲の乾燥厚となることが好ましい。このようにして得られた感光性材料は、カラーフィルターやセラミック薄膜として利用することができる。

【００３４】

＜着色パターン形成方法＞

本発明の着色パターン形成方法は

Ａ）上記の感光性樹脂組成物を基材上に塗布および乾燥し、感光層を形成する工程、Ｂ）前記感光層を選択的に露光することにより、着色パターンの潜像を形成する工程：およびＣ）着色パターンの潜像が形成された前記露光部分を、染料または顔料を含む着色液で着色する工程を含んでいる。

【００３５】

また、多色パターンを形成する場合には、さらに、Ｄ）前記感光層に異なる着色パターンの潜像を形成すること、および異なる染料もしくは顔料を用いること以外は、前記着色工程と同様にして少なくとも１回行われる別の着色工程を含んでいる。

【００３６】

Ａ）工程

この工程は、上記の感光性材料のところで述べたものと同じ内容である。

【００３７】

Ｂ）工程

２番目の工程は、前記感光層を選択的に露光することにより、露光部分に着色パターンの潜像を形成するものである。露光には、一般に紫外線が用いられる。図１の（ａ）に本工程を示した。すなわち、Ａ）の工程で得られた基板１０１とポリシラン層１０２からなる感光性材料１０４の上に、パターンのマスク１０３を重ね、そこに紫外線１１０の照射が行われる。

【００３８】

本発明で用いられる紫外線は、ポリシランのσ－σ＊吸収域である２５０～４００ｎｍの波長を有する。この照射は、ポリシラン層の厚さ１μｍ当り０．０１～１Ｊ／ｃｍ^2、好ましくは０．１～０．５Ｊ／ｃｍ^{2}の光量で行われる。照射光量が０．０１Ｊ／ｃｍ^{2}を下回ると着色性が低下し、１Ｊ／ｃｍ^{2}を上回るとピンホールの発生が多くなる。紫外線源としては、高圧および超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ等の他、レーザー走査の場合には、Ｈｅ－Ｃｄレーザー、Ａｒレーザー、ＹＡＧレーザー、エキシマレーザー等が使用できる。

【００３９】

ポリシラン層に存在するＳｉ－Ｓｉ結合は紫外線照射により切断されてＳｉ－ＯＨ（シラノール基）が生成する。したがって、照射された感光性材料にはパターンに応じたシラノール基を有する潜像が形成されることとなる。

【００４０】

Ｃ）工程

３番目の工程は、着色パターンの潜像が形成された感光層の露光部分を、染料または顔料を含む着色液で着色する工程である。この工程における着色方法として、ゾルーゲル着色法、染色法、電着法およびシランカップリング法が利用できるが、得られる材料の耐熱性

の点から、ゾルーゲル着色法またはシランカップリング法が好ましい。以下にゾルーゲル着色法について詳細を述べる。

【００４１】

ゾルーゲル着色法

ゾルーゲル着色法では、染料または顔料を含んだ金属酸化物のゾルを着色液として使用する。本明細書中において、「金属酸化物ゾル」とは１種類または２種類以上の金属が酸素を介して縮重合して、適当な溶媒中でゾル化したものをいい、例えばケイ素の場合にはシリカゾルと呼ばれる。

【００４２】

金属酸化物ゾルの原料としては、一般的にゾルーゲル法で使われるものが使用できる。すなわち、Ｓｉ、Ｚｒ、Ｐｂ、Ｔｉ、Ｂａ、Ｓｒ、Ｎｂ、Ｋ、Ｌｉ、Ｔａ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｙ、Ｃｕ、Ｃａ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｌａ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｖなどのアルコキシド、アセチルアセトナート、酢酸塩、アミン等の金属有機物、硝酸塩などの可溶性無機塩、あるいは酸化物微粒子の分散体が用いられる。これらの中で、取り扱いが容易なＳｉのアルコキシドを原料とすることが好ましい。ゾル化は、上記の原料をアルコール等の溶媒で溶液化し、酸または塩基などの触媒を使って縮重合反応させることにより行われる。

【００４３】

例えば、Ｓｉのアルコキシドとしてテトラエトキシシランを用いて、金属酸化物ゾルを合成する場合には、テトラエトキシシランをエタノールー水の混合溶液に溶解させたものに、染料または顔料を混合した後、塩酸を加えて室温で撹拌する。これにより、テトラエトキシシランは加水分解および脱水縮合して、均質なシリカゾルが得られる。また、染料または顔料の混合は、ゾルを形成した後で行ってもよい。

【００４４】

組成としては、テトラエトキシシラン１００重量部に対してエタノール２０～２００重量部、水５０～２００重量部、塩酸０．０１～３重量部、染料または顔料０．５～２５重量部が好ましい。

【００４５】

本発明に用い得る染料または顔料は、金属アルコキシドのアルコール溶液に溶解または分散可能なものであり、金属酸化物ゾルと相互作用を有し得る全てのものである。このような染料または顔料は、紫外線照射によりポリシラン層中に形成されるシラノール基と相互作用することにより、感光性材料に吸着すると考えられる。その結果、感光性材料が露光パターンに応じて着色されることとなる。

【００４６】

このような染料には、塩基性染料、油溶性染料および、分散染料が含まれる。本発明に好適に使用し得る染料のＣ．Ｉ．Ｎｏ．の例を以下に示す。

【００４７】

塩基性染料としては、ベーシック・レッド（Ｂａｓｉｃ　Ｒｅｄ）１２、ベーシック・レッド２７、ベーシック・バイオレット（Ｂａｓｉｃ　Ｖｉｏｌｅｔ）７、ベーシック・バイオレット１０、ベーシック・バイオレット４０、ベーシック・ブルー（Ｂａｓｉｃ　Ｂｌｕｅ）１、ベーシック・ブルー７、ベーシック・ブルー２６、ベーシック・ブルー７７、ベーシック・グリーン（Ｂａｓｉｃ　Ｇｒｅｅｎ）１およびベーシック・イエロー（Ｂａｓｉｃ　Ｙｅｌｌｏｗ）２１が挙げられる。

【００４８】

油溶性染料としては、ソルベント・レッド（Ｓｏｌｖｅｎｔ　Ｒｅｄ）１２５、ソルベント・レッド１３２、ソルベント・レッド８３、ソルベント・レッド１０９、ソルベント・ブルー（Ｓｏｌｖｅｎｔ　Ｂｌｕｅ）６７、ソルベント・ブルー２５、ソルベント・イエロー（Ｓｏｌｖｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ）２５、ソルベント・イエロー８９、ソルベント・イエロー１４６が挙げられる。分散染料としては、ディスパース・レッド（Ｄｉｓｐｅｒｓｅ　Ｒｅｄ）６０、ディスパース・レッド７２、ディスパース・ブルー（Ｄｉｓｐｅｒｓｅ　Ｂｌｕｅ）５６、ディスパース・ブルー６０、ディスパース・イエロー（Ｄｉｓｐ

ｅｒｓｅ　Ｙｅｌｌｏｗ）６０が挙げられる。
これらの中で、特に耐熱性、耐光性に優れる含金属系の油溶性染料がカラーフィルター材料として適する。
【００４９】
一方、本発明に好適に使用し得る顔料のＣ．Ｉ．Ｎｏ．の例として、ピグメント・イエロー（Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ）８３、ピグメント・イエロー１１０、ピグメント・イエロー１３９、ピグメント・レッド（Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ）５３：１、ピグメント・レッド１７７、ピグメント・レッド２２１、ピグメント・バイオレット（Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｖｉｏｌｅｔ）２３、ピグメント・バイオレット３７、ピグメント・ブルー（Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ）１５、ピグメント・ブルー１５：３、ピグメント・ブルー１５：６、ピグメント・グリーン（Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｇｒｅｅｎ）７、ピグメント・グリーン３６、ピグメント・ブラック７が挙げられる。
【００５０】
顔料は金属アルコキシドのアルコール溶液で１度分散した後に、ゾル化しても良いし、ゾル溶液中で分散させても良い。分散の際には、ノニオン系の界面活性剤を使用し、可視光波長より小さな粒子径まで分散させることが望ましい。
【００５１】
このようにして得られた、染料または顔料を含んだ金属酸化物ゾルを、塗布または浸漬することにより、感光性材料の露光部分が着色される。これは、感光性材料の露光部分に、前述したようにシラノール基が生成しており、このシラノール基と染料または顔料を含んだ金属酸化物ゾルとの相互作用による吸着（ゲル化）が生じるためであると考えられる。また、顔料が分散された金属酸化物ゾルでは顔料表面に金属酸化物の粒子が吸着していること、および顔料が分散された金属酸化物ゾルを用いて着色を行った場合に、感光層内部に顔料が存在していることが透過型電子顕微鏡で確認可能である。このことから、金属酸化物の粒子を表面に吸着した顔料が、感光層の露光部分に存在する微細な孔を通して、内部へ拡散していることが確認できる。
【００５２】
塗布は、エアスプレー、エアレススプレー、ロールコーター、カーテンフローコーター、およびメニスカスコーターなどを使用して行うことができる。一方、浸漬は、感光性材料を完全に浸漬できる大きさの槽に着色液を満して行われる。着色液の管理が容易であり、着色液の使用量も少なくてすむことから塗布による方法が好ましい。
【００５３】
また、着色速度および着色濃度を上昇させるために、アセトニトリル、ジオキサンおよびテトラヒドロフランのようなポリシラン層を膨潤させる非プロトン性有機溶媒を金属酸化物ゾル中に添加することが可能である。これらは好ましくは、金属酸化物ゾル中に１～２０重量％の量で含有しうる。溶媒の含有量が２０重量％を上回るとポリシラン層の部分的な再溶解が生じ、得られる着色された感光性材料の表面に乱れが生じる恐れがある。
【００５４】
このようにして得られた着色された感光性材料は染料または顔料を含んだ金属酸化物ゾルを除去した後に乾燥させる。除去の方法としては、水洗する方法およびエアブローで吹き飛ばす方法などが使用できる。
【００５５】
乾燥は、一般に１００℃以上で１０分から１時間行われることが好ましいが、用いる透明基板、染料または顔料に悪影響を与えない範囲で乾燥条件を変化することができる。例えば、透明基板としてガラス基板を用いた顔料を含む場合には、２００℃で３０分以上の乾燥が可能である。この乾燥の過程では、脱水反応などによるゲル化がさらに進行し、染料または顔料がSiO_2の架橋した膜の中に閉じ込められた状態になると予想される。特に、シリコーンオイルとして１分子中にアルコキシ基を２つ以上有するものを用いた場合には、架橋反応が進行し、得られるパターン着色部分の耐熱性が向上する。
【００５６】

このことにより、有機溶媒等に溶出しにくく、さらに別の着色工程では、この部分には着色が生じないような、耐性に優れた着色膜を得ることができるものと考えられる。

【００５７】

このような第１パターン着色工程により、図１（ｂ）に示すように、単色にパターン着色された感光性材料１０４’が得られる。

【００５８】

ゾルーゲル着色法以外の着色方法

ゾルーゲル着色法以外の着色方法として、染色法、電着法およびシランカップリング法が挙げられる。

【００５９】

染色法では、着色液として染料の水溶液を塗布または浸漬することにより、感光性材料の露光部分が着色される。これは、染料が露光部分に生じたシラノール基と相互作用して、吸着されることによると考えられる。染料の水溶液は、染料を０．１～５重量％含んでいることが好ましい。染料としては、ゾルーゲル着色法のところで述べたものが使用可能である。また、染料の溶解性を上げるために低級アルコールを１～３０重量％加えてもよいし、ゾルーゲル着色法のところで述べたような非プロトン性有機溶媒を含むことができる。染色温度および染色時間のような染色条件は所望の染色濃度、および用いられる染料の種類および量に依存して変化し得る。染色された感光性材料は染料の水溶液を除去した後に乾燥を行う。除去する方法としては、ゾルーゲル着色法と同じく水洗する方法およびエアブローで吹き飛ばす方法などを用い得る。乾燥は室内で放置することにより行ってもよいが、５０～１００℃で５～３０分間加熱することにより強制的に乾燥させることが好ましい。

【００６０】

電着法では、着色液として染料または顔料を含んだ電着可能な溶液を用いる。電着可能な溶液としては、アニオン性およびカチオン性の樹脂やミセル電界液などの当業者によく知られたものが使用できる。

【００６１】

アニオン性樹脂は、酸基を有する樹脂を塩基で中和したもので、樹脂としては、（メタ）アクリル酸共重合体やオイルフリーポリエステル樹脂が好ましい。これに対してカチオン性樹脂は、塩基性基を有する樹脂を酸で中和したもので樹脂としては、（メタ）アクリル酸エステル共重合体が好ましい。

【００６２】

一方、ミセル電界液は、荷電した界面活性剤のミセル水溶液である。界面活性剤としては、プラス、もしくはマイナスに荷電したものであればよく、プラスに荷電したものの例としては、塩化ベンザルコニウム、ラノリン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩、イミダゾリニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、があげられる。マイナスに荷電したものの例としては、脂肪族カルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩などがあげられる。

【００６３】

電着法で使用可能な染料および顔料としては、ゾルーゲル着色法のところで述べたものの他に、染料として直接染料および酸性染料が挙げられる。

直接染料としては、ダイレクト・イエロー（Ｄｉｒｅｃｔ　Ｙｅｌｌｏｗ）４４、ダイレクト・レッド（Ｄｉｒｅｃｔ　Ｒｅｄ）２３、ダイレクト・レッド７９、ダイレクト・ブルー（Ｄｉｒｅｃｔ　Ｂｌｕｅ）２５、ダイレクト・ブルー８６、ダイレクト・グリーン（Ｄｉｒｅｃｔ　Ｇｒｅｅｎ）５９などが挙げられる。

【００６４】

酸性染料としては、アシッド・イエロー（Ａｃｉｄ　Ｙｅｌｌｏｗ）３８、アシッド・イエロー９９、アシッド・バイオレット（Ａｃｉｄ　Ｖｉｏｌｅｔ）４９、アシッド・ブルー（Ａｃｉｄ　Ｂｌｕｅ）４０、アシッド・ブルー８３、アシッド・グリーン（Ａｃｉｄ　Ｇｒｅｅｎ）２５、アシッド・グリーン１８などが挙げられる。

【００６５】
染料または顔料を含んだ電着可能な溶液は以下のように製造される。すなわち、アニオン性またはカチオン性樹脂の場合には、酸基または塩基性基を有する樹脂を中和して水溶液または水分散液とし、これに染料もしくは顔料を溶解もしくは分散させることにより、目的とする着色液を得ることができる。顔料を使用する場合は、粒子径が０．４μｍ以下になるように分散することが好ましい。その後顔料濃度が３～２０％になるように水で希釈し、必要に応じて溶剤を加えて電着可能な溶液とする。さらに、電着塗料用の硬化剤として知られているアミノ樹脂やブロックイソシアネートを加えることで熱硬化型の電着可能な溶液を作製することもできる。また、ポリシランの紫外線照射部に生成したシラノール基と反応し架橋構造を形成させるために、シランカップリング剤やコロイダルシリカを電着可能な溶液中に含んでいてもよい。一方、水溶性の染料の場合には、分散工程は必要ないが、油溶性染料や分散染料の場合には顔料と同様に分散を行い微粒化させることが必要である。

【００６６】
これに対して、ミセル電界液の場合には、水性媒体中に上記の界面活性剤および染料または顔料を加えて混合、必要に応じて分散することにより、着色液を作製する。界面活性剤の濃度は、特に制限はないが、限界ミセル濃度以上であることが好ましい。またポリシラン層のシラノール基との架橋構造を形成するために、上述のシランカップリング剤やコロイダルシリカを併用することができる。電気伝導度を調節するために必要に応じてアルカリ金属の硫酸塩または酢酸塩などの支持電解質を加えてよい。

【００６７】
なお、他の着色方法と異なり、電着法では、ＩＴＯや導電性高分子などによる透明電極が形成されたガラス板を透明基板として使用する必要がある。上記のＡ）およびＢ）工程を経た、透明電極が形成されたガラス板は、上記の電着可能な溶液に浸漬される。透明電極を陰極、もしくは陽極として電着することにより、潜像のポリシラン層に着色パターンが形成される。電着後の着色液の除去は、水洗およびエアブローで吹き飛ばす方法などにより行われる。

【００６８】
乾燥は電着可能な溶液に用いられた樹脂が架橋能を有する場合は、その架橋反応条件に従い乾燥させればよい。電着可能な溶液に用いられた樹脂が架橋能を有していない場合や、樹脂を含まず顔料と界面活性剤からなる場合は、８０℃，１０分以上の条件で乾燥することが好ましい。

【００６９】
最後の着色方法はシランカップリング法である。この方法では、着色液として、シランカップリング剤を含んだ顔料水系分散液を使用する。シランカップリング剤としては、公知のものが使用可能であるが、メトキシシランおよびエトキシシラン系のカップリング剤を用いることが好ましい。顔料としては、ゾル－ゲル着色法のところで述べたものが使用できる。

【００７０】
シランカップリング剤を含んだ顔料水系分散液は、顔料１００重量部に対してノニオン系の界面活性剤１～２５重量部、シランカップリング剤１～２５重量部、水および必要に応じて水に混和可能な有機溶剤１５０～２５０重量部をガラスビーズなどを用いて分散することにより調整される。一般にシランカップリング反応は酸の存在下で進行するため、塩酸などを用いて着色液を酸性にしておくことが好ましい。

【００７１】
このシランカップリング剤を含んだ顔料水系分散液を、露光された感光性材料に塗布または浸漬し、着色液の除去後乾燥することにより、シランカップリング反応が進行し、露光パターンに応じた着色が成される。その他の詳細については、ゾル－ゲル着色法で述べた内容が参照できる。

【００７２】

Ｄ）工程
上記のＡ）～Ｃ）の工程によって、単色が感光性材料に着色される。カラーフィルターなどの複数色を有する材料を得るためには、さらに違った着色が必要とされる。そこで４番目の工程は、Ｃ）工程までにより得られた単色着色された感光性材料に、２色目以降の着色を行うものである。
【００７３】
図１（ｃ）に示すように、マスクフィルム１０３の代わりにマスクフィルム１１３を用いてポリシラン層に異なる着色パターンの潜像を形成すること、および先に用いたものとは異なる染料または顔料を用いること以外は上記Ｂ）およびＣ）工程と同様にして、図１（ｄ）に示すように、２色にパターン着色された感光性材料１０４”が得られる。ここで用いられるマスクフィルム１１３は、一般に、図１（ｃ）に示すように、ポリシラン層の上記Ｂ）およびＣ）工程で着色されたパターン部分を覆い、着色されていない部分が露光されるようなマスクパターンを有するものである。
【００７４】
さらに所望の場合には、図１（ｅ）に示すように、マスクフィルム１１３の代わりにマスクフィルム１２３を用いてポリシラン層に異なる着色パターンの潜像を形成すること、さらに異なる染料または顔料を用いること以外は、２色目の着色工程と同様にして、図１（ｆ）に示すように、３色にパターン着色されたフィルタ材料１０４”’が得られる。ここで用いられるマスクフィルム１２３は、一般に、図１（ｅ）に示すように、ポリシラン層の１色目および２色目の着色パターン部分を覆い、着色されていない部分が露光されるようなマスクパターンを有するものである。
【００７５】
このような工程を繰り返すことによりさらに多色にパターン着色されたフィルターを作製することが可能である。また、このＤ）工程において、マスクフィルムを使用せずに全面露光を行うことで、１色目の着色パターン部分以外の部分に着色を行うことができる。
【００７６】
なお、本明細書の「異なる着色パターンの潜像を形成する」という用語はそれぞれのパターン着色工程において全く同一の着色パターンの潜像を形成しないことを指し、必ずしも互いに重複しないように着色パターンを形成することに限定されるものではない。また、本明細書の「異なる染料または顔料を用いる」という用語は、各パターン着色工程において、少なくとも１種類の染料または顔料を含有する異なる色相を有する着色液を用いることを指し、着色液に用いられる染料または顔料組成の一部が各工程で重複してもよい。
【００７７】
一旦着色乾燥されたポリシラン層のパターン部分はほとんどシラノール基を有しないので、後続の着色工程において他の染料または顔料で染色され難い。したがって、本発明の方法では混色の問題は生じ難い。着色方法として染色法を使用する場合には、着色パターンの混色の防止を確実にするために、速い吸着速度を有する染料から順次着色を行うことが好ましい。本発明に用い得る染料の吸着速度はシリカゲルクロマトグラフィーによりその大小が決定される。一方、着色方法として電着法を利用し、着色液としてミセル電解液を使用する場合の混色防止方法として、使用する顔料の酸化電位をボルタメトリーで測定し、酸化電位の高い顔料から着色することが挙げられる。
【００７８】
＜カラーフィルター＞
本発明のカラーフィルターは、上記のＡ）～Ｄ）の工程を含む着色パターン形成方法において、ＲＧＢ３原色に対応する染料または顔料を含んだ３色の着色剤を使用し、さらにブラックマトリクスまたはブラックストライプを形成することにより得ることができる。このブラックマトリクスおよびブラックストライプは、ＲＧＢ３原色に続く第４色目として黒色染料または黒色の顔料を用いて着色することができる。また、ブラックマトリクスおよびブラックストライプが先にパターニングされた透明基板を用いてもよい。
【００７９】

＜薄膜パターン形成方法＞
本発明の薄膜パターン形成方法は、Ａ’）上記の感光性樹脂組成物を基材上に塗布および乾燥し、感光層を形成する工程、Ｂ’）前記感光層を選択的に露光することにより、パターン状の潜像を形成する工程、およびＣ’）着色パターンの潜像が形成された前記露光部分を、顔料または染料を含まない、金属酸化物のゾルに浸漬または塗布する工程を含んでいる。

【００８０】
Ａ’）工程およびＢ’）工程
この２つの工程は、上記の着色パターン形成方法のＡ）工程およびＢ）工程とそれぞれ同じ内容である。

【００８１】
Ｃ’）工程
この工程は、パターン状の潜像が形成された前記露光部分を、金属酸化物のゾルに浸漬または塗布するものであるが、ここで使用する金属酸化物のゾルが顔料または染料を含まない点が、上記の着色パターン形成方法のＣ）工程と大きく異なる点である。金属酸化物のゾルとしては、着色パターン形成方法のＣ）工程のゾルーゲル着色法で述べたものが使用できる。

【００８２】
上記の露光部分を、金属酸化物のゾルに塗布または浸漬することにより、感光性材料の露光部分にパターンが形成される。これは前述したように、露光部分に生じたシラノール基と金属酸化物ゾル粒子との相互作用による吸着（ゲル化）が起こるためであると考えられる。

【００８３】
また、金属酸化物ゾルに機能性部分または機能性化合物を含ませた場合には、金属酸化物ゾル粒子の吸着に伴い、それらの部分または化合物が感光層内部に取り込まれるので、機能を有する薄膜が得られる。

【００８４】
この吸着に供う機能発現を行わせる場合、次の３通りが考えられる。１番目は金属酸化物ゾル粒子そのものが機能性原子または機能性官能基を含む場合、２番目は、金属酸化物ゾル粒子と共に感光層に吸着し得る機能性粒子状材料が共存する場合、最後は金属酸化物ゾルに溶解し得る機能性材料が共存する場合である。もちろん、これら２種以上を組み合せて機能を発現させてもよい。

【００８５】
機能性原子としてはフッ素原子などが例示される。また機能性官能基としては、疎水性基であるアルキル基などが、イオン交換性を有する基であるカルボキシル基、スルホ基、酸性水酸基、アミノ基などが挙げられる。これらの機能性原子または機能性官能基を多く含むゾルを形成し、これを感光層に吸着させることにより、例えばフッ素原子を用いた場合には、撥水性部分を感光層上にパターン化することができる。

【００８６】
機能性粒子状材料としては、例えば銅や銀粒子が挙げられる。金属酸化物ゾルとしてシリカゾルを用いる場合には、これらの機能性粒子状材料はシリカゾルを用いて分散するか、もしくは、一度非イオン性の界面活性剤を用いて分散したものをシリカゾル調製時に混合することにより、シリカゾル粒子と機能性粒子状材料を共存させることができる。この場合、機能性粒子状材料の粒子径は５００ｎｍ以下、好ましくは２００ｎｍ以下にする必要がある。粒子径が５００ｎｍを超えるとゾル液に浸漬しても粒子が感光層の照射部に拡散できず固着できない。この粒子径は通常の遠心沈降法で測定できる。シリカゾル粒子と機能性粒子状材料が共存している場合には、一般にシリカゾル粒子が機能性粒子状材料表面に吸着しているものと考えられる。機能性粒子表面へのシリカゾル粒子の吸着は、ゼータ電位を測定することにより確認できる。例えば、非イオン性の界面活性剤を使って分散させた場合のゼータ電位は－５～－２５ｍＶで安定化する。これは、シリカゾルの吸着によ

り、機能性粒子状材料表面にシラノール基が存在していることに基づくものと考えられる。このようにして製造したものを感光層に吸着させることにより、銅や銀を感光層にパターン化して含ませることができる。

【００８７】

一方、金属酸化物ゾルに溶解し得る機能性材料としては、水またはアルコールに溶解し、かつシリカゾルのシラノール基と相互作用する性質を有するものが使用可能である。機能性材料としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、セルロースなどのアルコール性水酸基をもつポリマー、ポリ（２－メチル－２－オキサゾリン）、ポリ（Ｎ－ビニルピロリドン）、ポリ（Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド）などのアミド基含有ポリマーが適している。これらの材料を感光層に含有させた場合には、材料が分解しない温度でゲル化させることで柔軟性を、材料が分解する温度以上でゲル化させることで、材料が分解した後に残る孔を利用して多孔性等の機能を付与することができる。

【００８８】

塗布は、エアスプレー、エアレススプレー、ロールコーター、カーテンフローコーター、およびメニスカスコーターなどを使用して行うことができる。一方、浸漬は、感光性材料を完全に浸漬できる大きさの槽に金属酸化物ゾル溶液を満して行われる。溶液の管理が容易であり、ゾル液の使用量も少なくてすむことから塗布による方法が好ましい。

【００８９】

また、吸着速度および着色濃度を上昇させるために、アセトニトリル、ジオキサンおよびテトラヒドロフランのようなポリシラン層を膨潤させる非プロトン性有機溶媒を金属酸化物ゾル中に添加することが可能である。これらは好ましくは、金属酸化物ゾル中に１～２０重量％の量で含有しうる。溶媒の含有量が２０重量％を上回るとポリシラン層の部分的な再溶解が生じ、得られるパターン化された感光性材料の表面に乱れが生じる恐れがある。

【００９０】

このようにして得られたパターン化された感光性材料は、金属酸化物ゾル溶液を除去した後に乾燥させる。除去の方法としては、水洗する方法およびエアブローで吹き飛ばす方法などが使用できる。

【００９１】

乾燥は、一般に１００℃以上で１０分から２時間行われることが好ましいが、用いる基材や含有されている機能性材料に悪影響を与えない範囲で乾燥条件を変化することができる。例えば、ガラス基板を用い、金属酸化物ゾルがシリカゾルである場合には、４００℃以上の乾燥で有機の置換基が脱離して金属酸化物薄膜が得られる。

【００９２】

このようなＡ’）～Ｃ’）工程により、図２（ｂ）に示すように、所望にパターニングされた薄膜形成用積層体１０４’が得られる。光ディスク基板のプレグルーブのようにガラス表面に凹凸が必要な場合は、次いで、図２（ｃ）に示すように全面露光し、残った感光層を分解させて除去すれば、図２（ｄ）のように凹凸のあるパターン薄膜が得られる。不必要な感光層を除去する方法としては、加熱により揮散させる方法や、溶剤を使って除去する方法がある。加熱により除去する場合は２００℃以上で１０～６０分の加熱で十分である。この場合、金属酸化物ゾル粒子は機能性を有してなくても良い。

【００９３】

また、Ｂ’）～Ｃ’）の工程を、露光部分を変え、異なる配合の金属酸化物ゾル溶液を使って繰り返せば、機能の異なる薄膜を同一基材上に簡単にパターニングすることが可能である。

【００９４】

【実施例】

以下の実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【００９５】

調製例１

直鎖状ポリシランの調製
攪拌機を備えた１０００ｍｌフラスコにトルエン４００ｍｌおよびナトリウム１３．３ｇを充填した。このフラスコの内容物を紫外線を遮断したイエロールーム中で１１１℃に昇温し、高速攪拌することによりナトリウムをトルエン中に微細に分散した。ここにフェニルメチルジクロロシラン５１．６ｇを添加し、３時間攪拌することにより重合を行った。その後、得られる反応混合物にエタノールを添加することにより、過剰のナトリウムを失活させた。水洗後、分離した有機層をエタノール中に投入することにより、ポリシランを沈澱させた。得られた粗製のポリシランをエタノールから３回再沈殿させることにより、重量平均分子量２４０００の直鎖状ポリメチルフェニルシランを得た。

【００９６】

調製例２
ネットワーク状ポリシランの調製
フェニルメチルジクロロシランの量を５１．６ｇから４２．１ｇに変更すること、および新たにテトラクロロシラン４．１ｇを加えること以外は、調製例１と同様の操作を行い、重量平均分子量１１６００のネットワーク状ポリメチルフェニルシランを得た。

【００９７】

実施例１
感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性材料の製造その１
調製例１で得られた直鎖状ポリシラン１００重量部、ＴＳＲ－１６５（分子量９３０のメチルフェニルメトキシシリコーン、東芝シリコーン製）１０重量部、ＴＡＺ－１１０（２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－（ｐ－メトキシフェニルビニル）－１，３，５－トリアジン、みどり化学製）１０重量部、およびＢＴＴＢ（３，３’，４，４’－テトラ－（ｔ－ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、日本油脂製）１５重量部をトルエン１２１５重量部に溶解して、感光性樹脂組成物を得た。この感光性樹脂組成物を、ポリシランの紫外部の３３５ｎｍの吸収が吸光度で１．５になるように、石英基板上にスピンコートし、感光性材料を得た。

【００９８】

実施例２
感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性材料の製造その２
ＴＳＲ－１６５の量を１０重量部から３０重量部に、およびトルエンの量を１２１５部から１３９５部に変更する以外は、実施例１と同様の操作を行い、感光性樹脂組成物および感光性材料を得た。

【００９９】

実施例３
感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性材料の製造その３
ＴＳＲ－１６５の量を１０重量部から５０重量部に、およびトルエンの量を１２１５部から１６１５部に変更する以外は、実施例１と同様の操作を行い、感光性樹脂組成物および感光性材料を得た。

【０１００】

実施例４
感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性材料の製造その４
ＴＳＲ－１６５の量を１０重量部から１００重量部に、およびトルエンの量を１２１５部から２１１５部に変更する以外は、実施例１と同様の操作を行い、感光性樹脂組成物および感光性材料を得た。

【０１０１】

実施例５
感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性材料の製造その５
ＴＳＲ－１６５　１０重量部の代わりにＸ－４０－２１７１（分子量７９０のフェニルメトキシシリコーン、信越化学製）１０重量部を用いる以外は、実施例１と同様の操作を行い、感光性樹脂組成物および感光性材料を得た。

【０１０２】
実施例６
感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性材料の製造その６
ＴＳＲ－１６５　１０重量部の代わりにＫＲ－２１３（分子量６４０のメチルフェニルメトキシシリコーン、信越化学製）１０重量部を用いる以外は、実施例１と同様の操作を行い、感光性樹脂組成物および感光性材料を得た。
【０１０３】
比較例１
調製例１で得られた直鎖状ポリシラン１００重量部をトルエン９００重量部に溶解したものを、ポリシランの紫外部の３３５ｎｍの吸収が吸光度で１．５になるように、石英基板上にスピンコートし、感光性材料を得た。
【０１０４】
比較例２
ＴＳＲ－１６５を用いないこと、およびトルエンの量を１２１５重量部から１１１５重量部に変更する以外は、実施例１と同様の操作を行い、感光性材料を得た。
【０１０５】
感光性材料の感度評価
日本電池製の超高圧水銀灯ＣＬ－５０－２００Ａ（５００Ｗ）を用いて、紫外線を照射しポリシランの３３５ｎｍにおける吸光度が照射前の半分の値である０．７５になるまでの時間を測定し、これを感度とした。なお、吸光度の測定には、大塚電子製分光光度計ＭＣＰＤ－１０００を用いた。結果を表１にまとめた。
【０１０６】
【表１】

実施例（重量部）	シリコーン	シリコーン量	感度(s)
実施例１	TSR-165	10	12
実施例２	TSR-165	30	10
実施例３	TSR-165	50	8
実施例４	TSR-165	100	6
実施例５	X-40-2171	50	6
実施例６	KR-213	50	5
比較例１*1	－	－	60
比較例２	－	－	15

*1　ポリシランのみ

【０１０７】
実施例７
感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性材料の製造その７
調製例１で得られた直鎖状ポリシラン１００重量部、ＴＳＲ－１６５（分子量９３０のメチルフェニルメトキシシリコーン、東芝シリコーン製）５０重量部、ＴＡＺ－１１０（２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－（ｐ－メトキシフェニルビニル）－１，３，５－トリアジン、みどり化学製）１０重量部、ＢＴＴＢ（３，３’，４，４’－テトラ－（ｔ－ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、日本油脂製）１５重量部、および３，３’－カルボニルビス（７－ジエチルアミノクマリン）（コダック製）５重量部をテトラハイドロフラン１６２０重量部に溶解して、感光性樹脂組成物を得た。この感光性樹脂組成物を、ポリシランの紫外部の３３５ｎｍの吸収が吸光度で１．５になるように、石英基

板上にスピンコートし、感光性材料を得た。この感光性材料に、紫外線を照射しポリシランの３３５ｎｍにおける吸光度が照射前の半分の値である０．７５になるまでの時間は４５秒であった。
なお、紫外線照射は日本電池製の超高圧水銀灯ＣＬ－５０－２００Ａ（５００Ｗ）を用い、フィルターにより４４０ｎｍ以下の光をカットして行った。吸光度の測定には、大塚電子製分光光度計ＭＣＰＤ－１０００を用いた。
【０１０８】
比較例３
ＴＳＲ－１６５を用いないこと、およびテトラハイドロフランの量を１６２５重量部から１１７５重量部に変更する以外は、実施例３と同様の操作を行った。この場合のポリシランの３３５ｎｍにおける吸光度が照射前の半分の値になるまでの時間は１１０秒であった。
【０１０９】
比較例４
ＴＳＲ－１６５および３，３’－カルボニルビス（７－ジエチルアミノクマリン）を用いないこと、およびテトラハイドロフランの量を１６２５重量部から１１３０重量部に変更する以外は、実施例３と同様の操作を行った。この場合のポリシランの３３５ｎｍにおける吸光度が照射前の半分の値になるまでの時間は４６０秒であった。
【０１１０】
本発明におけるシリコーンオイルの使用は、ポリシランと光ラジカル発生剤および酸化剤との相溶化を目的としたものであったが、シリコーンオイルを含むことによる光反応性の向上が確認された。ポリシランの溶液中の光反応が、固体中に比べて数倍～数十倍速いことが知られていることから推察すると、以下のように考えられる。すなわち、シリコーンオイルを含むことによりポリシラン層が柔軟化する。柔軟化したことにより、固体中の反応が溶液中の反応に近づき、光反応性が増加したものと考えられる。
【０１１１】
調製例３
ゾルーゲル着色法で使用する着色液の調製
テトラエトキシシラン１６８ｇ、メチルトリエトキシシラン８４ｇ、イオン交換水２５０ｇおよびエタノール９６ｇを１０００ｃｃのビーカーに入れ、マグネチックスターラーを用いて撹拌しながら、３５％濃塩酸１．９２ｇを加えた。液温を２０℃に保ちながら１５分間撹拌を続けたところ、透明で均質なシリカゾルが得られた。このシリカゾル５６ｇ、イオン交換水１３９ｇおよびカラーフィルター用ノニオン顔料ペーストであるレッドＡＱ－８６６（御国色素製）５０ｇを３００ｃｃのビーカーに入れ、３０分撹拌した後、エタノール４０ｇを添加してレッド着色用のゾルを調製した。
【０１１２】
また、レッドＡＱ－８６６の代わりに、グリーンＡＱ－０１６（御国色素製）、ブルーＡＱ－０１０（御国色素製）およびブラックＡＱ－０２２（御国色素製）を用いて、それぞれグリーン着色用、ブルー着色用およびブラック着色用のゾルを調製した。
【０１１３】
調製例４
染色法で使用する着色液の調製
ビクトリアブルーＢＨ（保土谷化学製の塩基性染料）２ｇ、イオン交換水１７８ｇおよびアセトニトリル２０ｇを混合してブルーの染色液を調製した。アストラフロキシンＦＦ（保土谷化学製の塩基性染料）２ｇ、イオン交換水１７８ｇおよびアセトニトリル２０ｇを混合してレッドの染色液を調製した。ブリリアントベーシックシアニン６ＧＨ（保土谷化学製の塩基性染料）１ｇ、イエロー７ＧＬＨ（保土谷化学製の塩基性染料）１．４ｇでグリーンの染色液を調製した。
【０１１４】
得られた３種の染色液の吸着速度の順番はブルー、レッド、グリーンの順であることをシ

リカゲルクロマトグラフィーにより確認した。

【０１１５】

調製例５

電着法で使用する着色液の調製

ＣＩピグメントレッド１７７　８０ｇ、ＣＩピグメントイエロー８３　２０ｇ、ポリカルボン酸系界面活性剤キャリボンＢ（三洋化成製）３０ｇおよびイオン交換水３００ｇを混合したものをサンドミルを用いて１０時間分散した。加圧ろ過後の分散液にイオン交換水を加えて、顔料濃度が１０％になるように調製した。さらにアセトニトリルを、その含有量が全体の１０％になるように加えて、レッド着色用電着液を調製した。グリーン着色用電着液を、顔料としてＣＩピグメントグリーン３６　８０ｇおよびＣＩピグメントイエロー８３　２０ｇを用いて、同様の手順により調製した。また、ブルー着色用電着液を、顔料としてＣＩピグメントブルー１５　８０ｇおよびＣＩピグメントバイオレット２３　２０ｇを用いて、同様の手順により調製した。また、ブラック着色用電着液を、顔料としてＣＩピグメントブラック７　１００ｇを用いて、同様の手順により調製した。

【０１１６】

調製例６

シランカップリング着色法で使用する着色液の調製

ＣＩピグメントレッド１７７　８０ｇ、ＣＩピグメントイエロー８３　２０ｇ、ノニオン系界面活性剤ノニポール３００（三洋化成製）３０ｇ、シランカップリング剤ＫＢＭ－４０３　２０ｇ、およびイオン交換水３００ｇを混合したものをサンドミルを用いて１０時間分散した。加圧ろ過後の分散液にイオン交換水を加えて、顔料濃度が３．５％になるように調製した。さらにアセトニトリルを、その含有量が全体の１０％になるように加えた後、塩酸を用いてｐＨを２．５に調節することにより、レッド着色液を調製した。グリーン着色液を、顔料としてＣＩピグメントグリーン３６　８０ｇおよびＣＩピグメントイエロー８３　２０ｇを用いて、同様の手順により調製した。

【０１１７】

また、ブルー着色液を、顔料としてＣＩピグメントブルー１５　８０ｇおよびＣＩピグメントバイオレット２３　２０ｇを用いて、同様の手順により調製した。また、ブラック着色液を、顔料としてＣＩピグメントブラック７　１００ｇを用いて、同様の手順により調製した。

【０１１８】

実施例８

着色パターン形成用感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性材料の製造その１

調製例２で得られたネットワーク状ポリメチルフェニルシラン１００重量部、ＴＳＲ－１６５（分子量９３０のメチルフェニルメトキシシリコーン、東芝シリコーン製）５０重量部、ＴＡＺ－１１０（２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－（ｐ－メトキシフェニルビニル）－１，３，５－トリアジン、みどり化学製）１０重量部、およびＢＴＴＢ（３，３’，４，４’－テトラ－（ｔ－ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、日本油脂製）１５重量部をトルエン１５７５重量部に溶解して、着色パターン形成用感光性樹脂組成物を得た。この着色パターン形成用感光性樹脂組成物を５ｃｍ×５ｃｍの液晶用ガラス基板上にスピンコートし、８０℃で１０分間乾燥して、膜厚２．０μｍの感光性材料を得た。

【０１１９】

実施例９

ゾル－ゲル着色法を用いたカラーフィルターの製造

実施例８で得られた感光性材料上に、９０μｍ×９０μｍのカラーフィルターのレッド用画素パターンが形成された３インチ角のネガマスクを重ね、この積層体を超高圧水銀灯を用いて０．２Ｊ／ｃｍ^{2}の光量の紫外線に露光した。このネガマスクを除去した後に、潜像が形成されたフィルター材料を、調製例３で得られたレッド用着色ゾル溶液に２分間浸漬した。その後、水洗し、１００℃で１０分間乾燥を行った。

【０１２０】
次に、上で用いたネガマスクの代わりに、カラーフィルターのブルー用画素パターンが形成されたネガマスクをレッド画素の２０μｍ横に重ねた後、露光を行い潜像を形成した。潜像形成後、調製例３で得られたブルー用着色ゾルを用いて、レッドと同様の操作を行い２色目の着色を行った。同様に、カラーフィルターのグリーン用画素パターンが形成されたネガマスクおよび調製例３で得られたグリーン用着色ゾルを用いて３色目の着色を行った。最後に、ネガマスクを用いず露光を行い、各色の画素間に存在していた幅２０μｍの未露光部分を露光した。調製例３で得られたブラック着色用ゾルを用いて着色を行うことにより、画素間に遮光膜を形成して、カラーフィルターを得た。
【０１２１】
得られたカラーフィルターは混色がないことが確認できた。また、このカラーフィルターの分光透過率を大塚電子製分光光度計ＭＣＰＤ－１０００を用いて測定したところ、Ｒ：５％（波長５１０ｎｍ）、Ｇ：８％（波長４５０ｎｍ）、７％（波長６５０ｎｍ）、Ｂ：４％（波長６００ｎｍ）であった。
【０１２２】
比較例５
ＴＳＲ－１６５を用いないこと、およびトルエンの量を１５７５重量部から１１１５重量部に変更する以外は、実施例８と同様の操作を行い、感光性材料を得た。実施例８で得られた感光性材料の代わりに、ここで得られた感光性材料を用いる以外は、実施例９と同様の操作を行いカラーフィルターを得たが、着色状態が不十分であった。このカラーフィルターの分光透過率はＲ：３２％（波長５１０ｎｍ）、Ｇ：３６％（波長４５０ｎｍ）、Ｂ：２３％（波長６００ｎｍ）であった。
【０１２３】
実施例１０
ブラックマトリクスの入った感光性材料の製造
実施例８で得られた着色パターン形成用感光性樹脂組成物を５ｃｍ×５ｃｍの金属クロム遮光膜が付いた液晶用ガラス基板上にスピンコートし、８０℃で１０分間乾燥して、膜厚２．０μｍの感光性材料を得た。
【０１２４】
実施例１１
電着法用感光性材料の作成
金属クロム遮光膜が付いた液晶用ガラス基板に代えて、ＩＴＯが付いた液晶ガラス基板を用いること以外は、実施例１０と同様の操作を行い、感光性材料を得た。
【０１２５】
実施例１２
染色法を用いたカラーフィルターの製造
実施例１０で得られた感光性材料上に、９０μｍ×９０μｍのカラーフィルターのブルー用画素パターンが形成された３インチ角のネガマスクを重ね、この積層体を超高圧水銀灯を用いて０．２Ｊ／ｃｍ^2 の光量の紫外線に露光した。このネガマスクを除去した後に、潜像が形成されたフィルター材料を、調製例４で得られたのブルーの染色液に２分間浸漬した。その後、水洗し、１００℃で１０分間乾燥を行った。
【０１２６】
次に、上で用いたネガマスクの代わりに、カラーフィルターのレッド用画素パターンが形成されたネガマスクをブルー画素の２０μｍ横に重ねた後、露光を行い潜像を形成した。潜像形成後、調製例４で得られたレッドの染色液を用いて、ブルーと同様の操作を行い２色目の着色を行った。同様に、カラーフィルターのグリーン用画素パターンが形成されたネガマスクおよび調製例４で得られたグリーンの染色液を用いて３色目の着色を行い、カラーフィルターを得た。このカラーフィルターの分光透過率はＲ：６％（波長５１０ｎｍ）、Ｇ：８％（波長４５０ｎｍ）、７％（波長６５０ｎｍ）、Ｂ：４％（波長６００ｎｍ）であった。

【０１２７】
実施例１４
電着法を用いたカラーフィルターの製造
実施例１１で得られた感光性材料上に、９０μｍ×９０μｍのカラーフィルターのレッド用画素パターンが形成された３インチ角のネガマスクを重ね、この積層体を超高圧水銀灯を用いて０．２Ｊ／ｃｍ^{2}の光量の紫外線に露光した。このネガマスクを除去した後に、潜像が形成されたフィルター材料を、調製例５で得られたレッド着色用電着液に浸漬し、５０Ｖの定電圧で３０秒間電着を行った。その後、水洗し、１００℃で１０分間乾燥を行った。
【０１２８】
次に、上で用いたネガマスクの代わりに、カラーフィルターのブルー用画素パターンが形成されたネガマスクをレッド画素の２０μｍ横に重ねた後、露光を行い潜像を形成した。潜像形成後、調製例５で得られたブルー着色用電着液を用いて、レッドと同様の操作を行い２色目の着色を行った。同様に、カラーフィルターのグリーン用画素パターンが形成されたネガマスクおよび調製例５で得られたグリーン着色用電着液を用いて３色目の着色を行った。最後に、ネガマスクを用いず露光を行い、各色の画素間に存在していた幅２０μｍの未露光部分を露光した。調製例５で得られたブラック着色用電着液を用いて電着を行うことにより、画素間に遮光膜を形成して、カラーフィルターを得た。このカラーフィルターの分光透過率はＲ：７％（波長５１０ｎｍ）、Ｇ：５％（波長４５０ｎｍ）、４％（波長６５０ｎｍ）、Ｂ：５％（波長６００ｎｍ）であった。
【０１２９】
実施例１５
シランカップリング法を用いたカラーフィルターの製造
調製例３で得られたレッド着色用、グリーン着色用、ブルー着色用およびブラック着色用のゾルの代わりに、調製例６で得られたレッド、グリーン、ブルーおよびブラック着色液をそれぞれ用いること以外は、実施例９と同様の操作を行い、カラーフィルターを得た。このカラーフィルターの分光透過率はＲ：６％（波長５１０ｎｍ）、Ｇ：８％（波長４５０ｎｍ）、７％（波長６５０ｎｍ）、Ｂ：５％（波長６００ｎｍ）であった。
【０１３０】
実施例１６
エアレススプレーによる塗布
ゾル溶液に２分間浸漬する代わりに、ウェット膜厚が５０μｍになるようにエアレススプレーを用いて塗布する以外は、実施例９と同様の操作を行い、カラーフィルターを得た。このカラーフィルターは、実施例９で得られたものと同等の性能を示した。
【０１３１】
実施例１７
ドクターブレードによる塗布
ゾル溶液に２分間浸漬する代わりに、ウェット膜厚が５０μｍになるようにドクターブレードを用いて塗布する以外は、実施例９と同様の操作を行い、カラーフィルターを得た。このカラーフィルターは、実施例９で得られたものと同等の性能を示した。
【０１３２】
調製例７
薄膜パターン形成方法に用いるシリカゾルの調製
テトラエトキシシラン１３ｇ、エタノール２０ｇ、およびイオン交換水１３ｇを２００ｃｃのビーカーに入れ、マグネチックスターラーを用いて撹拌しながら、３５％濃塩酸０．１ｇを加えた。液温を３０℃に保ち２時間撹拌を続けた後、イオン交換水４３ｇおよびアセトニトリル１０ｇを加え、シリカゾルを得た。
【０１３３】
実施例１８
薄膜パターン形成方法

実施例３で得られた感光性樹脂組成物を、縦５ｃｍ×横５ｃｍ×厚さ０．１１ｃｍのガラス基板上にスピンコーターを用いて乾燥膜厚が２μｍになるように塗布した。得られた薄膜パターン形成用積層体上に石英製フォトマスクを重ねて、０．２Ｊ／ｃｍ^{2}の光量の紫外線に露光させた。フォトマスクを除去した後に、潜像が形成された積層体を調製例７のゾルに５分間浸漬した。浸漬後、水洗を行い２００℃で３０分乾燥させることによりシリカゲルのパターン薄膜を得た。さらに、この薄膜パターン形成積層体に、紫外線を０．２Ｊ／ｃｍ^{2}の光量でマスクを用いずに全面照射した。これを２００℃で３０分間乾燥を行うと、１回目の露光で形成されたシリカゲルのパターン以外の感光層部分は揮発分解して、ガラス基板上にはシリカゲルの薄膜の凹凸パターンが形成された。さらにこれを６００℃で３０分焼成することにより、このシリカゲルは完全な酸化ケイ素のガラスに変化した。その凹凸プロファイルを日本真空製表面形状測定装置デクタック３ＳＴで測定すると、高さ０．５μｍのプレグルーブが形成されていることが確認された。このように薄膜パターン形成方法によれば、スタンパー法やエッチング法を使わずにガラス表面の微細凹凸加工が可能となる。

【０１３４】

比較例６

実施例３で得られた感光性樹脂組成物の代わりに調製例１で得られたポリシランの１０重量％トルエン溶液を用いて、実施例１８と同様の操作を行ったが、十分な凹凸パターンは得られなかった。

【０１３５】

【発明の効果】

本発明の感光性樹脂組成物は従来のポリシラン系のものに比べて光反応性が飛躍的に向上している。そのため、露光時間が短縮され、カラーフィルターなどの生産性を上げることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の着色パターンの形成方法を模式的に示す工程図。

【図２】本発明の別の着色パターンの形成方法を模式的に示す工程図。

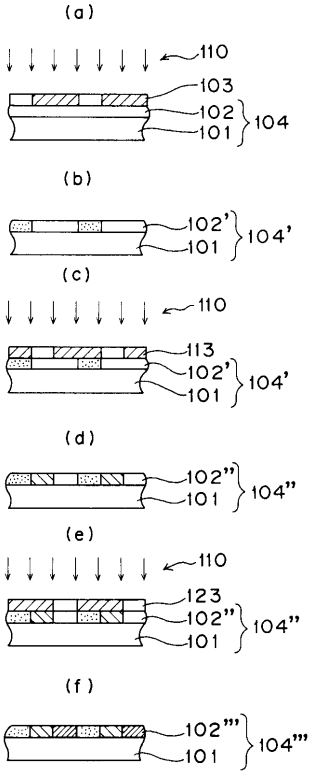
【符号の説明】

１０１…基板、

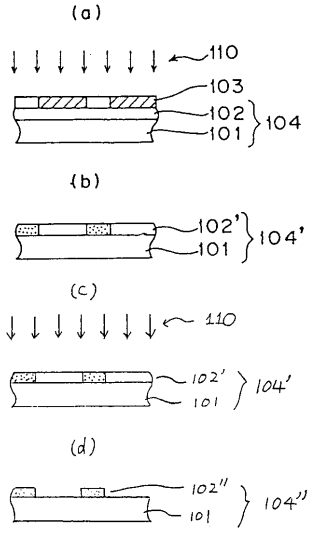
１０２…ポリシラン層、

１０３…マスク。

【図１】


(a)
110
103
102
101
104
(b)
102'
101
104'
(c)
110
113
102'
101
104'
(d)
102"
101
104"
(e)
110
123
102"
101
104"
(f)
102"'
101
104"'

【図２】


(a)
110
103
102
101
104
(b)
102'
101
104'
(c)
110
102'
101
104'
(d)
102"
101
104"

フロントページの続き

(72)発明者　渡辺　英美
大阪府寝屋川市池田中町１９番１７号　日本ペイント株式会社内
(72)発明者　今村　毅
大阪府寝屋川市池田中町１９番１７号　日本ペイント株式会社内
(72)発明者　住吉　岩夫
大阪府寝屋川市池田中町１９番１７号　日本ペイント株式会社内

審査官　中澤　俊彦

(56)参考文献　特開平０７－１１４１８８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２８９５２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１８８２１５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03F 7/075 511
G03F 7/004 521
G03F 7/004 501
G02B 5/20 101